УДК 669.28.54

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПАРАМОЛИБДАТА АММОНИЯ ВОДОРОДОМ ИЗ ФТОРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЁРА

Т.И. Гузеева, В.А. Красильников, Г.Г. Андреев, А.С. Левшанов, Ф.А. Ворошилов, Ф.В. Макаров

Томский политехнический университет
E-mail: guzeeva@phtd.tpu.edu.ru

Представлены результаты исследований по восстановлению парамолибдата аммония водородом, образующимся в катодном пространстве электролизера по производству фтора. Приведены данные дериватографического анализа процессов разложения и восстановления парамолибдата аммония. Рентгенофазовым и ИК-спектрометрическим методом установлен состав промежуточных и конечных продуктов восстановления.

Введение

Применение тугоплавких металлов: вольфрама, молибдена, рения и их сплавов в атомной и ракетной технике, электронике, химической промышленности и других областях науки и техники требуют усовершенствования технологии.

Восстановление аммонийных солей тугоплавких металлов водородом является основным методом промышленного получения порошков молибдена, вольфрама и рения [1]. Существующая технология тугоплавких металлов, как правило, включает длительные и трудоемкие стадии очистки аммонийных солей Mo, W и Re от калия и других примесей, которые оказывает сильное влияние на качество изделий из них.

Одним из возможных путей совершенствования технологии тугоплавких металлов является исполь-

зование газофторидной схемы [2], которая имеет целый ряд преимуществ по сравнению с традиционной. Газофторидная технология позволяет получать широкий спектр готовых продуктов из тугоплавких металлов, а именно: порошки, пленки, компактные изделия при меньших энергетических затратах.

Разрабатываемая технологическая схема включает следующие стадии:

- восстановление аммонийных солей тугоплавких металлов водородом из электролизера для производства фтора;
- фторирование полученных порошков элементным фтором;
- восстановление гексафторидов тугоплавких металлов водородом.

Парамолибдат аммония является одним из продуктов при переработке урановых руд, кроме этого в атомной промышленности используются молибденовые лодочки, которые после потери ими эксплуатационных свойств необходимо перерабатывать, а, поскольку они загрязнены оксидами урана, сделать это можно только в условиях радиохимического производства. В процессе основного производства на предприятиях атомной промышленности, использующих элементный фтор, образуется значительное количество побочного продукта – "катодного газа", представляющего собой водород, образующийся в катодном пространстве электролизера для производства фтора и содержащий: 91...93 % об. водорода, 5...8 % об. фтороводорода, 1...2 % об. азота и других примесей. Обычно после очистки от фтороводорода водород сжигается.

Совокупность этих факторов позволяет организовать на предприятиях атомной промышленности замкнутый технологический цикл по вышеприведенной схеме, включающий переработку концентратов и техногенного сырья.

Использование в качестве восстановителя водорода из фторного электролизера при производстве порошков тугоплавких металлов из аммонийных солей из-за примеси фтороводорода считалось нецелесообразным из-за возможного загрязнения металла фтором.

Однако при дальнейшем применении полученных порошков тугоплавких металлов для синтеза гексафторидов металлов хемосорбированный фтор-ион или низшие фториды тугоплавких металлов будут оказывать только положительное влияние на процесс фторирования порошков металлов элементным фтором.

Экспериментальная часть

В качестве исследуемых образцов использовали парамолибдат аммония (ПМА), полученный перекристаллизацией из аммиачного раствора стандартного реактива молибдата аммония (МА) квалификации "чда" ГОСТ 3765-53 с содержанием основного компонента 99,8 % мас.

Для идентификации исходных и промежуточных продуктов, исследования механизма взаимодействия молибдатов аммония с водородом были использованы следующие методы анализа: дифференциально-термический (ДТА) на дериватографе "Paulik-Paulik-Erdey"; инфракрасная спектрометрия (ИК) – на ИКС-22; рентгенофазовый (РФА) – на приборах ДРОН-2 и ДРОН-3; химический на содержание фтор-иона; нейтронно-активационный по ГОСТ 22720.0-77 на содержание O_2.

Процессы разложения парамолибдата аммония до MoO_3 и восстановления последнего водородом хорошо изучены и представлены в нескольких монографиях [1, 3, 4]. Однако данные по рентгенофазовым, дериватографическим характеристикам аммонийных солей молибдена и промежуточных продуктов в литературе весьма разрозненны. Имеющиеся сведения по рентгенофазовому анализу касаются исключительно триоксида молибдена и могут быть использованы для идентификации конечных продуктов.

Отсутствие данных о влиянии водорода на ход термического разложения аммонийных солей молибдена до образования триоксида при температуре 300 °С затрудняет однозначное толкование образующихся фаз. Кроме этого, в литературе не рассматривался вопрос по использованию водорода с примесью фтороводорода в качестве восстановителя.

Обсуждение результатов

На рис. 1, 2 приведены дериватограммы разложения стандартного молибдата аммония, ПМА, перекристаллизованного на воздухе, и дериватограмма восстановления ПМА водородом. Масса навески – 18 мг, скорость нагрева 2,5 град/мин; температура начальная – (19 °С). Кривая Т – изменение температуры печи; ТГ – интегральная гравиметрическая кривая – показывает изменение веса образца; ДТГ – дифференциальная гравиметрическая кривая – фиксирует скорость изменения веса; ДТА дифференциальная температурная кривая – отражает разность температур образца и эталона.

Как следует из приведенных дериватограмм (рис. 1, 2), процесс термического разложения аммонийных солей Mo на воздухе совершенно идентичен основным стадиям термического разложения, сопровождающимся выделением воды в температурном интервале 112...116 °С, выделением аммиака и образованием, предположительно, тетрамолибдата аммония при 175...205 °С и триоксида молибдена при температуре 282 °С. Существование промежуточных продуктов – дегидратированного молибдата, тетрамолибдата подтверждается минимумами на кривой ДТГ, эндоэффектами на кривой ДТА и сопровождаются уменьшением массы (кривая ТГ). Процесс потери кислорода интенсифицируется в атмосфере водорода (рис. 3) и представляется спаренным минимумом на кривой ДТГ, различным во времени эндоэффектом на кривой ДТА

и заметным уменьшением веса (кривая ТГ), что подтверждает образование новой фазы.

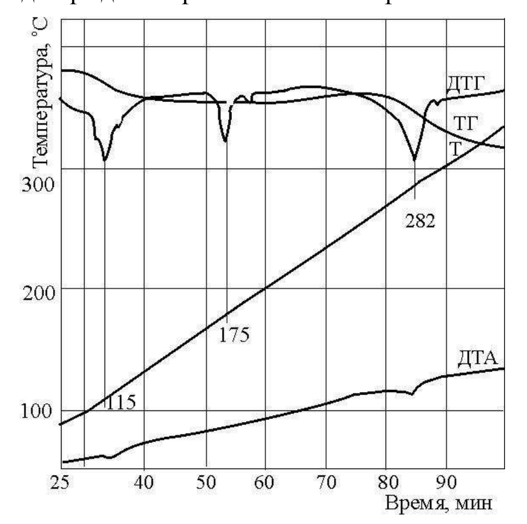


Рис. 1. *Дериватограмма термического разложения МА на воздухе*

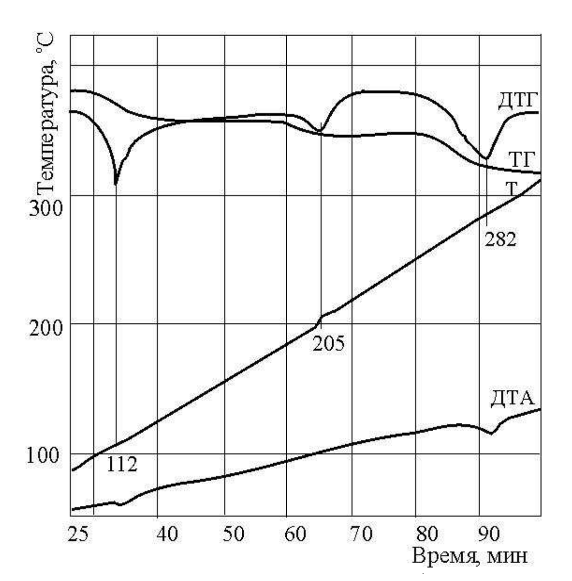


Рис. 2. *Дериватограмма термического разложения ПМА на воздухе*

Расчет потери веса (в %) образцов, при термическом разложении молибдатов аммония (рис. 1, 2) показал, что в обоих случаях мы имеем дело с парамолибдатом аммония, т.е. стандартный реактив молидбат аммония, используемый нами, представляет собой ПМА.

Результаты сравнительного расчета потери веса по данным дериватограмм (рис. 1, 2) и стехиометрии соединений, образующихся в результате термораспада ПМА (в пересчете на металл), приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, расчетные величины потери веса при термическом разложении парамолибдата аммония, основанные на стехиометрических уравнениях химических соединений, и из кривых ТГ (рис. 1–3) совпадают, в то время как для разложения молибдата аммония совпадения нет.

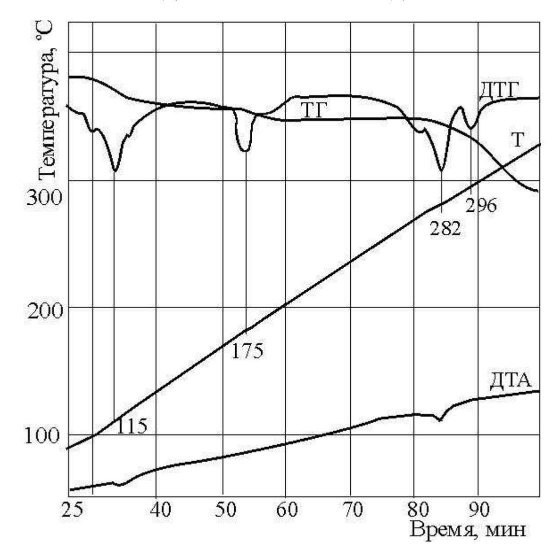


Рис. 3. *Дериватограмма термического разложения ПМА в токе водорода*

Некоторое расхождение в потере веса между расчетными и экспериментальными величинами можно объяснить протеканием параллельных процессов и частичным восстановлением продуктов выделяющимся аммиаком.

Таблица 1. *Результаты сравнительного расчета фазовых переходов по данным ТГ (потери веса) образцов при их термическом разложении*

Характеристика фазового перехода		Температура, °С	Формула соединения	Потеря веса при фазовом превращении, % отн.			
				По стехиометрии	По данным ТГ		
					Рис. 1	Рис. 2	Рис. 3
ПМА – $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O$;							
Потеря воды		112	$3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3$	5,98	6,13	6,0	6,1
Выделение аммиака и образование тетрамолибдата аммония		205	$(NH_4)_2O \cdot 4MoO_3$	9,74	10,4	10,3	10,4
Образование триоксида молибдена		282	MoO_3	16,3	17,5	18,6	21,6
МА – $(NH_4)_2 \cdot MoO_4 \cdot nH_2O$							
Потеря воды		115	$(NH_4)_2 \cdot MoO_4$	5	6,13	–	–
Выделение аммиака и образование тетрамолибдата аммония		205	$(NH_4)_2O \cdot 4MoO_3$	23,9	10,4	–	–
Образование	триоксида молибдена	282	MoO_3	31,8	17,5	–	–
	диоксида молибдена	–	MoO_2	38,6	–	–	–
	молибдена	–	Mo	53,5	–	–	–

Примечание: *Расчет по химическому уравнению фаз был произведен на металл*

Изучение образующихся продуктов разложения парамолибдата аммония на воздухе и продуктов восстановления водородом из фторного электролизера проводили РФА и ИК-методами. Для этого образцы парамолибдата аммония выдерживали в течение 0,5 ч при температурах 100, 200, 300 °С в атмосфере воздуха или водорода, содержащего 5 % об. HF. Затем, с целью предотвращения перекристаллизации, прокаленные образцы в кварцевых бюксах опускали в жидкий азот, после чего выдерживали в эксикаторе в течение 4-х ч при комнатной температуре и направляли на анализ. Выбор температуры прокаливания образцов ПМА определялся температурами термораспада, полученными из ДТА, а именно: дегидратация (~100 °С); образование тетрамолибдата (~200 °С); MoO_3 (~300 °С) и промежуточных нестехиометрических оксидов молибдена.

Характерные штрих-диаграммы продуктов реакции, рассчитанные по данным РФА, приведены на рис. 4–6, а ИК-спектры на рис. 7, 8.

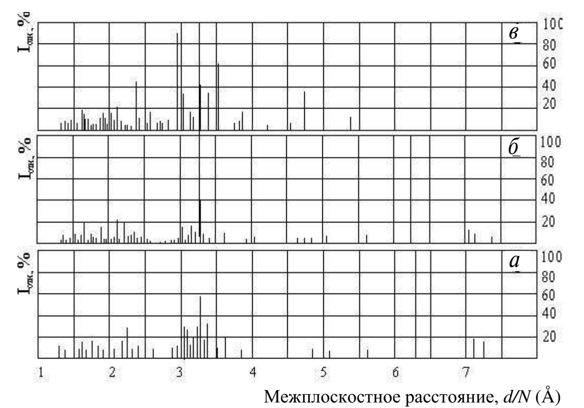


Рис. 4. *Штрих-диаграммы продуктов разложения ПМА на воздухе: а) ПМА; продукты разложения ПМА при: б) 100 °С; в) 200 °С*

Вид штрих-диаграммы исходного ПМА (рис. 4, *а*) говорит о том, что соль представлена значительным количеством кристаллогидратов, которые по мере нагревания разрушаются с выделением воды (рис. 4, *б*), превращаясь в поликристаллическую структуру (наличие большого количества дифракционных максимумов соизмеримой величины). Повышение температуры образцов до 200 °С приводит к образованию тетрамолибдата аммония (рис. 4, *в*), характеризующегося упорядоченной структурой.

Образцы, прокаленные при температуре 300 и 400 °С , представлены, в основном, триоксидом молибдена (рис. 5, *а, б*). Идентификацию проводили по стандартным штрих-диаграммам оксидов молибдена [5].

При воздействии на образцы ПМА водорода, с примесью фтороводорода (H_2 – 95 % об. + HF – 5 % об.) существенных отличий в фазовом составе продуктов, по сравнению с разложением ПМА на воздухе, до 200 °С не наблюдается (рис. 5, *в* и рис. 6, *а-в*). Завершаются процессы превращения и в том, и в другом случае – образованием тетрамолибдата аммония (рис. 6, *а*). Дальнейшее повышение температуры до 300...400 °С приводит к образованию, помимо основной фазы MoO_3, диоксида молибдена (рис. 6, *б–в*).

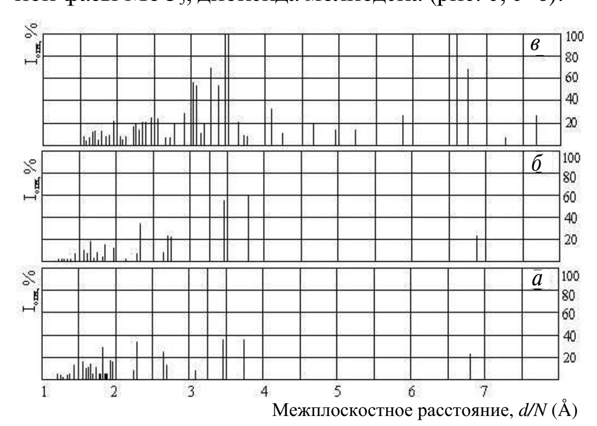


Рис. 5. *Штрихдиаграммы продуктов разложения ПМА на воздухе. Продукты разложения ПМА при температуре: а) 300 °С; б) 400 °С; в) 100 °С в водороде с содержанием HF – 5 % об.*

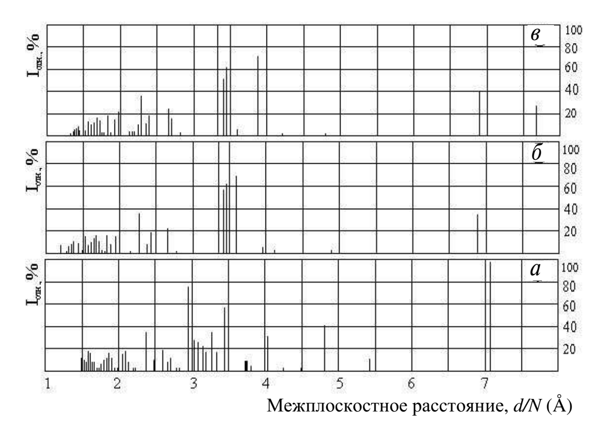


Рис. 6. *Штрих-диаграммы продуктов разложения ПМА в водороде с содержанием HF 5 % об. Температура: а) 200 °С ; б) 300 °С ; в) 400 °С*

Таким образом, при термическом разложении ПМА водород из фторного электролизера оказывает существенное влияние на ход процесса только после нагрева образцов выше 200 °С, т.е. во время образования фазы MoO_3.

Инфракрасное исследование продуктов прокаливания образцов при температурах 100...400 °С проводили, используя в качестве растворителя вазелиновое масло.

ИК-спектр вазелинового масла представлен тремя интенсивными полосами поглощения при 2800 $см^{-1}$, 1440 и 1350 $см^{-1}$ (рис. 7, 8, кривая 0).

ИК-спектр ПМА характеризуется широкой полосой в области 2400...3300 $см^{-1}$, принадлежащей валентным колебаниям гидроксильных групп Н–О кристаллизационной воды [5]. Широкая полоса поглощения в области 1580...1680 $см^{-1}$ относится к деформационным колебаниям N–H аммиака, а интенсивная полоса поглощения при 1440 $см^{-1}$ – связи N≡N аммиака. Полоса поглощения при 1280 $см^{-1}$ принадлежит связи O–H основных групп координационно-связанных молекул воды.

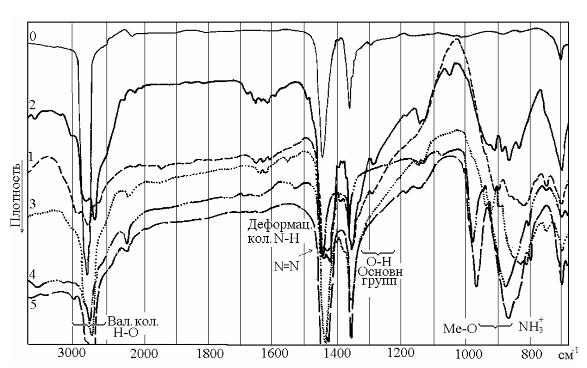


Рис.7. *ИК-спектры ПМА и продуктов его разложения на воздухе. 0) Вазелиновое масло; 1) ПМА; 2) продукты термического разложения ПМА при 100 °С; 3) 200 °С; 4) 300 °С; 5) 400 °С*

Суммарная широкая полоса поглощения в области 670...980 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связи металл-кислород, веерному колебанию координационно-связанной воды и деформационным колебаниям свободного аммиака [5].

С увеличением температуры вид ИК-спектров продуктов разложения ПМА претерпевает значительные изменения. (рис. 8, кривые 1–5), По мере удаления воды исчезает широкая полоса поглощения в области 2400...3300 $см^{-1}$, принадлежащая кристаллизационной воде. Процесс удаления последней практически должен заканчиваться при 100 °С. Однако присутствие в ИК-спектре продуктов разложения ПМА при температуре 200 °С полосы поглощения в этой области говорит о присутствии кристаллизационной воды.

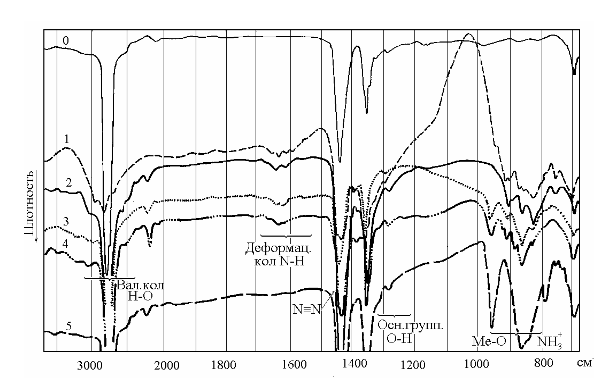


Рис. 8. *ИК-спектры ПМА и продуктов его разложения в токе водорода. 0) Вазелиновое масло; 1) ПМА; 2) продукты термического разложения ПМА при 100 °С; 3) 200 °С; 4) 300 °С; 5) 400 °С*

Такая же картина наблюдается при разложении парамолибдата аммония в атмосфере водорода из фторного электролизера (рис 8, кривые 1–3). Подобные превращения наблюдаются в области колебаний основных групп Н–О (полоса поглощения 1280 $см^{-1}$). При этом, если в ИК-спектрах продуктов разложения ПМА на воздухе полоса поглощения 1280 $см^{-1}$ исчезает при 200 °С (рис. 7, кривые 1–3), то в ИК-спектрах продуктов разложения ПМА в токе водорода из фторного электролизера она остается даже при температуре прокаливания 400 °С. Весьма вероятно, что её наличие указывает на образовании новых связей Н–О непосредственно в процессе восстановления за счет взаимодействия водорода с кислородом, содержащимся в оксидах молибдена.

Полосы поглощения в области 1580...1680 $см^{-1}$, принадлежащие деформационным колебаниям N–H аммиака, не исчезают полностью в ИК-спектрах продуктов разложения 100...300 °С (рис. 7, 8, кривые 1–4), и даже повышение температуры прокаливания до 400 °С не приводит к абсолютно полному удалению аммиака (рис. 7, 8, кривая 5).

По всей видимости, процесс разложения парамолибдата аммония на воздухе и в атмосфере водорода протекает не на всю глубину зерна, а идет последовательно слой за слоем с образованием различных кристаллических фаз и сопряжен со значительными диффузионными затруднениями.

При повышении температуры прокаливания от 100 до 400 °С в области валентных колебаний металл-кислород 670...980 $см^{-1}$ ИК-спектров продуктов разложения наблюдаются значительные изменения. Все они заканчиваются появлением ярко выраженных полос поглощения 960 $см^{-1}$, 860 $см^{-1}$, 790 $см^{-1}$, первая из которых – 960 $см^{-1}$ нами определена как полоса поглощения, принадлежащая валентному колебанию металл-кислород. При этом нам не удалось идентифицировать появление фазы диоксида молибдена и триоксида, т.к. характеристические полосы поглощения этих соединений лежат в области 360...600 $см^{-1}$, что за пределами возможности используемого нами инфракрасного спектрофотометра ИКС-22.

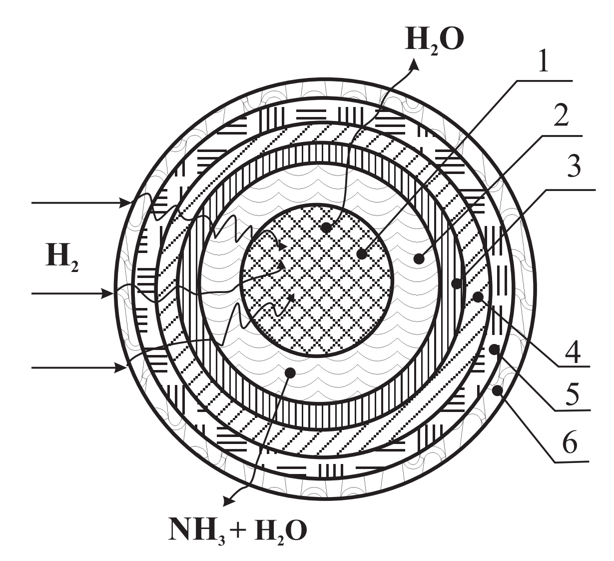


Рис. 9. *Схема разложения и восстановления зерна парамолибдата аммония. 1) Парамолибдат аммония; 2) тетрамолибдат аммония; 3) триоксид молибдена; 4) оксид молибдена $MoO_{2,87}$; 5) диоксид молибдена MoO_2; 6) молибден*

Таким образом, в результате исследования механизма термического разложения парамолибдата

аммония на воздухе и в атмосфере водорода с примесью фтороводорода выяснено, что процесс разложения идет стадийно, последовательно и сопровождается послойным образованием законченных кристаллических фаз. Причем, влияние водорода на ход разложения начинает сказываться только после образования фазы триоксида молибдена. Схематично процесс разложения и восстановления отдельного зерна ПМА это можно представить в виде многослойной сферы.

Суммарно процесс разложения ПМА протекает следующим образом:

$$3(NH_4)_2O\cdot 7MoO_3\cdot 4H_2O \xrightarrow{115\ ^\circ C} 3(NH_4)_2O\cdot 7MoO_3\times$$

$$\times(4-m)H_2O + mH_2O \xrightarrow{205\ ^\circ C}$$

$$(NH_4)_2O\cdot 4MoO_3 + m(NH_4^+)\uparrow \xrightarrow[-NH_3]{282\ ^\circ C} MoO_3$$

В атмосфере водорода далее идет восстановление триоксида молибдена до диоксида и, затем, до металлического молибдена. Этот процесс имеет место уже при подъеме температуры выше 200 °С.

Выводы

В результате проведенных исследований установлены отдельные стадии термического разложения ПМА на воздухе и в токе водорода из фторного электролизера. Выделены и идентифицированы продукты термического разложения и восстановления ПМА. ИК-спектрометрический анализ показал, что наряду с удалением кристаллизационной воды при разложении ПМА, в токе водорода происходит образование гидроксильных групп при взаимодействии водорода с кислородом в молекуле триоксида молибдена.

Возможно более широкое использование водорода из фторного электролизера, например, для восстановления триоксида молибдена, который получается при окислении крупнокусковых отходов отработанных молибденовых лодочек, используемых в урановой промышленности. Этот же водород из фторного электролизера можно применять в газофторидной металлургии для восстановления высших фторидов тугоплавких металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А.Н., Крейн О.Н., Самсонов Г.В. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1978. – С. 102–156.
2. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. – М.: Металлургия, 1985. – С. 67–75.
3. Зеликман А.Н. Молибден. – М.: Металлургия, 1970. – 438 с.
4. Молибден // Сборник. Пер. с англ. под ред. Н.Б. Натансона. – М.: Иностранная литература, 1962. – 393 с.
5. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Приложения. – М.: Металлургия, 1970. – 107 с.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. под ред. Ю.А. Пентина. – М.: Мир, 1966. – 412 с.

УДК 665.64.442